

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-126113

(43)Date of publication of application : 10.05.1994

(51)Int.Cl.

B01D 39/16

B01D 69/08

B01D 71/36

(21)Application number : 04-303034

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 15.10.1992

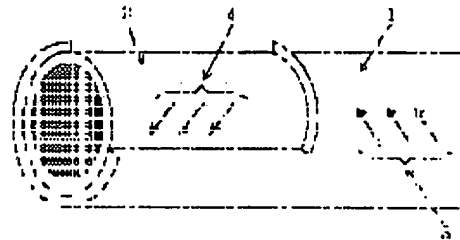
(72)Inventor : KANAZAWA SHINICHI

(54) HOLLOW FIBROUS TETRAFLUOROETHYLENE RESIN POROUS BODY AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a tube with a fine fiber structure having high strength in the peripheral direction, resistance to breakage and tearing by laminating PTFE porous tubes having a reverse rotational direction of fiber orientation each other and bonding them by heating.

CONSTITUTION: An outer layer tube 1 of a PTFE porous body with a fiber arrangement direction 3 is integrally laminated on an inner layer tube 2 of a PTFE porous body with a fiber arrangement direction 4 and these fiber arrangement directions have respectively a different spiral rotational direction around the tube shaft. One of these two fiber-oriented tubes is made in advance with a diameter larger than that of another one and is covered on the outer face of another tube and they are bonded by heating at a temp. being at least the m.p. of PTFE. In this case, bonding is done without remaining strain caused by twisting. Orientation of the fibers in the fine fiber structure of the tube is spirally rotated thereby around the peripheral direction and a tube 1 with excellent strength in the peripheral direction can be obtd. by making the twisting direction reverse. When this tube is used as an artificial blood vessel, leakage of the blood from a needled hole can be prevented.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-126113

(43) 公開日 平成6年(1994)5月10日

(51) Int. Cl. ⁵

識別記号

F I

B01D 39/16

C

69/08

9153-4D

71/36

9153-4D

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平4-303034

(22) 出願日 平成4年(1992)10月15日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 金澤 進一

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

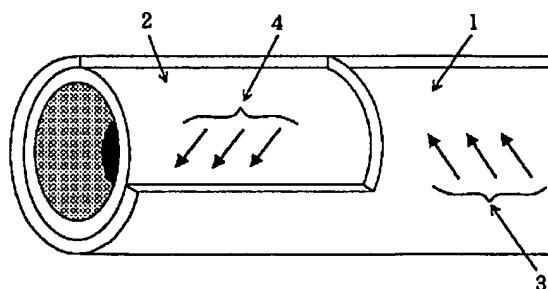
(74) 代理人 弁理士 西川 繁明

(54) 【発明の名称】 中空糸状四弗化エチレン樹脂多孔質体及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 P T F E 多孔質体チューブの多孔質構造を損なうことなく、円周方向の強度を向上させた、破れや引き裂きなどに強い中空糸状 P T F E 多孔質体及びその製造方法を提供すること。

【構成】 繊維と該繊維によって互いに連結された結節とからなる微細繊維状組織を有する少なくとも2つの管状 P T F E 多孔質体を一体的に積層した多層構造を有する中空糸状 P T F E 多孔質体であって、該多層構造中に、繊維が管軸周りを螺旋状に右回り方向で回転するように配向している管状 P T F E 多孔質体からなる少なくとも1層と、繊維が管軸周りを螺旋状に左回り方向で回転するように配向している管状 P T F E 多孔質体からなる少なくとも1層とを有している中空糸状四弗化エチレン樹脂多孔質体。最内層となる管状 P T F E 多孔質体を、円周方向に延伸または膨張させた少なくとも1つの管状 P T F E 多孔質体で順次被覆して多層とし、次いで、P T F E の融点以上の温度に加熱して、各層を一体化する上記中空糸状 P T F E 多孔質体の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繊維と該繊維によって互いに連結された結節とからなる微細繊維状組織を有する少なくとも 2 つの管状四弗化エチレン樹脂多孔質体を一体的に積層した多層構造を有する中空糸状四弗化エチレン樹脂多孔質体であって、該多層構造中に、繊維が管軸周りを螺旋状に右回り方向で回転するように配向している管状四弗化エチレン樹脂多孔質体 (a) からなる少なくとも 1 層と、繊維が管軸周りを螺旋状に左回り方向で回転するように配向している管状四弗化エチレン樹脂多孔質体 (b) からなる少なくとも 1 層とを有していることを特徴とする中空糸状四弗化エチレン樹脂多孔質体。

【請求項 2】 繊維と該繊維によって互いに連結された結節とからなる微細繊維状組織を有する少なくとも 2 つの管状四弗化エチレン樹脂多孔質体を一体的に積層した多層構造を有する中空糸状四弗化エチレン樹脂多孔質体の製造方法であって、最内層となる管状四弗化エチレン樹脂多孔質体を、円周方向に延伸または膨張させた少なくとも 1 つの管状四弗化エチレン樹脂多孔質体で順次被覆して多層とし、かつ、該多層中に、繊維が管軸周りを螺旋状に右回り方向で回転するように配向している管状四弗化エチレン樹脂多孔質体 (a) からなる少なくとも 1 層と、繊維が管軸周りを螺旋状に左回り方向で回転するように配向している管状四弗化エチレン樹脂多孔質体 (b) からなる少なくとも 1 層とを配置し、次いで、四弗化エチレン樹脂の融点以上の温度に加熱して、各層を一体化することを特徴とする中空糸状四弗化エチレン樹脂多孔質体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、分離膜などの濾過材、電気絶縁材料、人工血管、カテーテル、内視鏡チューブなどの用途に用いられる中空糸状四弗化エチレン樹脂多孔質体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】中空糸状四弗化エチレン樹脂（以下、PTFE と記す）多孔質体、特に延伸法で製造された多孔質体は、非常に細い繊維とその繊維により互いに連結された結節とからなる気孔率が高い微細繊維状組織を有することから、柔軟性、可撓性、通過性に富み、しかも、孔径や気孔率を自由に变化し得る上に、PTFE の特徴である耐熱性、耐薬品性、非粘着性、高絶縁性を有しているため、分離膜などの濾過材、電気絶縁材料、人工血管、カテーテル、内視鏡チューブなどの用途に最適である。

【0003】しかし、延伸法により製造された PTFE 多孔質体チューブ（中空糸状または管状 PTFE 多孔質体ともいう）は、PTFE 樹脂が管軸方向に繊維状化しているため、円周方向の強度が弱く、管軸方向への裂け目ができ易い等の欠点をもっている。即ち、延伸法によ

る PTFE 多孔質チューブは、高い気孔率を得るために、2～3 倍から場合によっては数十倍もの延伸倍率で延伸を行う必要がある。この延伸は、チューブという形状の制約から、円周方向へはせいぜい 2 倍が限度であり、もっぱら長軸（管軸）方向に行うことになる。そのため、得られる多孔質構造は、管軸方向への繊維の配向が非常に強いものとなる。このような繊維の管軸方向への配向は、PTFE 多孔質体チューブの方向による強度差を生み、特に、円周方向の強度が弱いという欠点をもっている。

【0004】このため、PTFE 多孔質体チューブは、例えば、分離膜の濾過材として用いると、濾過圧による破裂が生じ易く、また、人工血管として用いると、縫合に対する引裂強度が弱く、吻合時に縫合針や縫合糸による管軸方向への裂け目ができ易いという問題がある。従来、これらの問題を解決するために、例えば、PTFE 多孔質体チューブを分離膜として使用する場合には、微細繊維状組織の結節や繊維を太くしたり、あるいはチューブの周囲に補強材を巻き付けたりして、破裂に対する強度の向上を図っていたが、これらの処理は、いずれも分離効率、つまり、流量の妨げとなるものであり、特に、流量の確保が重要となる小孔径になるにつれて、適用が困難になるという問題があった。

【0005】PTFE 多孔質体チューブを人工血管として使用する場合にも、例えば、チューブの周囲にテープ状の PTFE 多孔質体を巻き付けて加熱固定する方法（特公昭 52-9074 号）などが採用されてきたが、このような方法では、人工血管内外面の交通性を妨げ、移植手術後の治癒性を阻害するおそれがある上、製造工程が煩雑となっていた。

【0006】以上の方法を含め、従来、PTFE 多孔質体 PTFE チューブの円周方向の強度を上げるために、例えば、①気孔率を下げたり、壁厚を厚くする方法、②テープや糸などの補強物を付加する方法、③ PTFE チューブ内腔に補強材を挿入する方法等が提案されているが、いずれの方法も、分離膜や人工血管の重要な特性である多孔質構造を損なうこととなる。その上、②の方法の場合には、補強物と本体との接着が問題となり、③の方法の場合には、多数の PTFE チューブを束ねて分離膜エレメント化した時に、補強物の接続等の組立・構造が煩雑となる欠点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、PTFE 多孔質体チューブの多孔質構造を損なうことなく、円周方向の強度を向上させた、破れや引き裂きなどに強い中空糸状 PTFE 多孔質体及びその製造方法を提供することにある。本発明者は、PTFE 多孔質体チューブにおける円周方向の強度が弱いという性質が、チューブという形状からくる管軸方向への繊維の強い配向性にあることに着目し、鋭意研究した結果、微細繊維状組織に

おける繊維を管軸周りに螺旋状に回転するように配向させ、かつ、螺旋状の回転方向の異なる P T F E 多孔質チューブを 2 層以上重ねて一体化した多層構造とすることにより、多孔質構造を損なうことなく、円周方向の強度を向上させ得ることを見いだした。

【0008】また、このような多層構造の中空系状 P T F E 多孔質体は、最内層となる P T F E 多孔質体チューブを、円周方向に延伸または膨張させた少なくとも 1 つの P T F E 多孔質体チューブで順次被覆して多層とし、P T F E の融点以上の温度で加熱して、一体化させることにより得ることができる。繊維が管軸周りを螺旋状に回転するように配向した P T F E 多孔質体チューブは、各 P T F E 多孔質体チューブを製造する際に、押出工程と延伸工程を工夫することにより、あるいは、多層としてから加熱接着させる際に、各 P T F E 多孔質体チューブにねじれを生じさせることなどにより作成することができる。

【0009】さらに、多層構造としては、繊維配向の螺旋状の回転方向が異なる 2 つの P T F E 多孔質チューブを積層した 2 層構造の他に、例えば、これら 2 つの P T F E 多孔質チューブの間に、繊維が管軸方向に配向した P T F E 多孔質体チューブを挿入した 3 層構造など、各種の変形が可能である。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、繊維と該繊維によって互いに連結された結節とからなる微細繊維状組織を有する少なくとも 2 つの管状四弗化エチレン樹脂多孔質体を一体的に積層した多層構造を有する中空系状四弗化エチレン樹脂多孔質体であって、該多層構造中に、繊維が管軸周りを螺旋状に右回り方向で回転するように配向している管状四弗化エチレン樹脂多孔質体 (a) からなる少なくとも 1 層と、繊維が管軸周りを螺旋状に左回り方向で回転するように配向している管状四弗化エチレン樹脂多孔質体 (b) からなる少なくとも 1 層とを有していることを特徴とする中空系状四弗化エチレン樹脂多孔質体が提供される。

【0011】また、本発明によれば、繊維と該繊維によって互いに連結された結節とからなる微細繊維状組織を有する少なくとも 2 つの管状四弗化エチレン樹脂多孔質体を一体的に積層した多層構造を有する中空系状四弗化エチレン樹脂多孔質体の製造方法であって、最内層となる管状四弗化エチレン樹脂多孔質体を、円周方向に延伸または膨張させた少なくとも 1 つの管状四弗化エチレン樹脂多孔質体で順次被覆して多層とし、かつ、該多層中に、繊維が管軸周りを螺旋状に右回り方向で回転するように配向している管状四弗化エチレン樹脂多孔質体

(a) からなる少なくとも 1 層と、繊維が管軸周りを螺旋状に左回り方向で回転するように配向している管状四弗化エチレン樹脂多孔質体 (b) からなる少なくとも 1

層とを配置し、次いで、四弗化エチレン樹脂の融点以上の温度に加熱して、各層を一体化することの特徴とする中空系状四弗化エチレン樹脂多孔質体の製造方法が提供される。

【0012】以下、本発明について詳述する。本発明で使用する P T F E 多孔質体チューブは、例えば、特公昭 42-13560 号に記載される方法によって、潤滑剤を含む未焼結の P T F E 混合物をチューブ状に押出成形し、次いで管軸方向に延伸することにより製造することができる。これらの製造工程のうち、多孔質構造を形成する微細繊維状組織における繊維の配向性に重要なのは、押出工程における押出圧とコアピンの回転、延伸工程における延伸率である。

【0013】まず、押出工程では、P T F E パウダーと潤滑剤との混合ペーストがダイスとコアピン間を通して押し出されることでチューブ状となるが、このときの押出圧力により P T F E パウダーは、管軸方向へ加圧されて配向性をもつ。このとき、一般に、コアピンを数十 r p m のゆっくりとした速度で回転させて、押出チューブのワレと偏肉を防止している。コアピンの回転は、当然、P T F E パウダーの流れに回転を与え、このため、押出チューブにおける P T F E パウダーの配向方向は、チューブ管軸周りにコアピンの回転と同方向に螺旋状を描く。

【0014】延伸工程では、押出工程で圧着された P T F E パウダー同士が延伸により離れて裂けるようにして亀裂状の孔が形成され、この孔間に、糸を引くように繊維が延伸方向に形成される。この際、押出チューブを管軸方向に大きな倍率で引き延ばすために、押出時に形成された螺旋状のピッチは、広く引き伸ばされる。したがって、このような一般的な製造条件では、繊維の配向方向は、もっぱら管軸方向となり、管軸周りにほとんど螺旋状を描かないチューブが得られる。

【0015】本発明では、この螺旋状の配向が延伸後も保存された P T F E 多孔質チューブを利用する。この螺旋状配向の保存には、その発生源である押出時のコアピンの回転を通常よりも速くする方法、あるいは特開昭 63-139926 号に開示されているように、溝をつけたコアピンで摩擦力を上げて繊維配向のピッチを狭くする方法などがある。また、この繊維の螺旋状配向が逆回りのチューブも、コアピンの回転方向を逆にすることで得ることが可能である。

【0016】この螺旋状配向チューブは、単体では、繊維の配向方向、つまり、引き裂けや破れの生じ易い方向が単に螺旋状を描くだけである。本発明では、螺旋状の回転方向が異なる P T F E 多孔質チューブを 2 層以上積層させることにより、強度の向上を図る。積層によって、裂け目の走り易い方向性がない中空系状 P T F E 多孔質体を得ることが可能となる。

【0017】多層構造としては、①繊維配向の螺旋状の

回転方向が、右回り（時計回り）のPTFE多孔質チューブと、左回り（反時計回り）のPTFE多孔質チューブとの2層構造、②これら繊維配向の螺旋状の回転方向の異なるPTFE多孔質チューブを交互に3層以上積層した多層構造、③これらの多層構造に、さらに従来の管軸方向に繊維が配向したPTFE多孔質チューブを付加的に積層した多層構造、④繊維配向の螺旋状の回転方向が、右回りのPTFE多孔質チューブと、左回りのPTFE多孔質チューブとの間に、管軸方向に繊維が配向したPTFE多孔質チューブを挿入した3層構造、など各種のものを使用目的に応じて適宜採用することができる。

【0018】これらの多層構造の中でも、①の2層構造が、構成が簡単で、製造工程も煩雑でなく、しかも、従来の管軸方向に繊維が配向しているPTFE多孔質チューブと比較して、優れた引裂強度及び破裂圧を得ることができるため、好ましい。また、④の3層構造は、例えば、分離膜の流量を向上させるために、単独では薄く脆弱な層を孔の大きい強い層でサンドイッチして強度保持した構造の分離膜チューブを作製したり、あるいは、気孔率の高い孔の大きい層を孔が小さく少ない層でサンドイッチして、薬物や有用物産生細胞などを中間層に入れて、薬物徐放性チューブやバイオリアクター用チューブを作製するのに有用である。

【0019】多層構造は、強度などの等方性を考えると、同じ程度のピッチで繊維の配向が螺旋状に左方向または右方向に回転するものをそれぞれ同数積層したもの、あるいは、各層の繊維の配向方向のベクトルの和が管軸方向を向いているものが好ましい。さらに、多層構造において、管軸回りの繊維配向の螺旋状の回転方向が互いに異なる2種類の層の該回転方向が交差する角度は、強度向上の観点から、通常20度以上、好ましくは30度以上、より好ましくは60度以上とすることが望ましい。

【0020】本発明の中空糸状PTFE多孔質体の具体例として、図1に、2層構造のものの概念図を示す。図1中、繊維配向の方向（4）をもつ内層のPTFE多孔質チューブ（2）の上に、繊維配向の方向（3）をもつ外層のPTFE多孔質チューブ（1）が一体的に積層されており、これらの繊維配向の方向は、管軸周りに相互に異なる螺旋状の回転方向を有している。

【0021】図2は、繊維が管軸周りを螺旋状に回転するように配向している微細繊維状組織の模式図である。即ち、図2は、繊維（5）と該繊維によって互いに連結された結節（6）とからなる微細繊維状組織を示し、繊維の配向方向（8）は、管軸方向（7）に対して一定の配向角をもっている。

【0022】本発明において、互いに逆の繊維配向の回転方向をもつPTFE多孔質チューブを積層させるには、この2種類の繊維配向チューブの一方を他方よりも

予め大きい口径に作製しておいて、他方のチューブの外面に被覆し、加熱接着させればよい。この際、各層間の密着性を上げるために、少なくとも被覆する方のチューブは、被覆するチューブ外径よりも小さいチューブを用い、これを予め被覆するチューブ外径よりも大きい内径になるまで円周方向に延伸または膨張させておき、加熱によって収縮させ密着させることが好ましい。この延伸または膨張させたチューブは、もう一方のチューブの挿入が楽に行なえる上に、加熱により収縮を起こすため、加熱接着時に内腔に入れたチューブに十分密着、接着させることが可能である。

【0023】PTFE多孔質チューブを円周方向に延伸または膨張させるには、内径よりも大きい金属棒などの内腔への挿入、あるいはチューブ周囲に陰圧をかける方法などがある。また、3層以上の多層構造とするには、最内層を形成するPTFE多孔質チューブに対する他の2種以上のPTFE多孔質チューブの被覆処理を順次行えばよい。

【0024】最内層を形成するPTFE多孔質チューブは、通常、その内腔に、ステンレス棒などの耐熱性の棒状支持体を挿入し、その上に他のPTFE多孔質チューブを被覆し、その状態で、PTFEの融点（約327℃）以上の温度に加熱する。加熱により、円周方向に延伸または膨張させた被覆層のPTFE多孔質チューブが収縮して各層が一体化するとともに、焼結される。加熱処理後、棒状支持体は、抜き去る。

【0025】ところで、繊維が管軸周りを螺旋状に回転するように配向しているPTFE多孔質チューブを形成する別の方法として、多層を形成した後、加熱処理を行う前に、各層のチューブを繊維配向に螺旋状の回転を与えたい方向にねじれを付与する方法がある。具体的には、最内層を形成するPTFE多孔質チューブの内腔に棒状支持体を挿入し、その上に、所望数のその他のPTFE多孔質チューブを被覆し、次いで、各層のチューブを繊維配向に螺旋状の回転を与えたい方向に一定のピッチでほぼ均一にねじれを与える。ねじれを与えた各チューブの両端を棒状支持体に固定する。しかる後、多層チューブを加熱すると、各層のチューブは、ねじれた状態をほぼ保存して固定される。特に、予め円周方向に延伸または膨張させたチューブは、加熱によって収縮する際に、ねじれによる歪みをほとんど残さず固定される。この操作によって、チューブの微細繊維状組織の繊維の配向は、管軸回りに螺旋状に回転するようになる。したがって、例えば、ねじれ方向を逆にした2つの層を設ければ、円周方向の強度に優れた多層構造の中空糸状PTFE多孔質体を得ることができる。

【0026】さらに、先に述べた方法で押出・延伸時に前もって繊維配向に螺旋状の回転を与え、これを増強するように、この方法を行えば、配向の回転ピッチの狭いチューブを容易に得ることができる。このようにする

と、比較的低速のコアビン回転で押出しても十分な繊維配向の螺旋状の回転が得られるため、押出時にコアビンを高速回転させた際に発生し易いチューブ自体がねじれた形状になる現象を防ぐことができる。

【0027】本発明の多層構造を有する中空系状PTFE多孔質体は、破れや引き裂きに強い構造であるため、分離膜等の用途では、濾過圧などの内圧に対する破裂強度に優れている。また、人工血管としての用途では、生体血管との縫合に、縫合糸で端部が引き裂けにくくなると同時に、縫合針を通すときにできる針孔からの漏血が少なくなる長所もある。これは、縫合針を通すときにできる針孔が繊維の配向方向に裂けたような形状になるのに対して、本発明品は繊維の配向方向が異なる層をもつため、各層で孔の方向が変わり、結果として針孔が小さくなることによる。

【0028】本発明の中空系状PTFE多孔質体は、PTFE多孔質体チューブにPTFE多孔質体テープを巻き付けて加熱接着した従来品に比べ、構造上、接着部の剥離開始点となる部分がチューブ両端にしかないため、テープ巻きのように重ね巻した部分がないだけでなく、各層を接着させるために、多孔質構造が熱で損なわれるほど加熱する必要がない。本発明品では、各層の界面が密着している程度でも十分であり、使用に際し、各層間が剥離することがないため、他の補強手段に比して、多孔質構造の保存性が高い。このため、本発明の中空系状PTFE多孔質体は、分離膜用途における分離性、人工血管など医療埋植材料用途における治癒性において有用性が高い。

【0029】

【実施例】以下、本発明について、実施例及び比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0030】なお、物性の測定方法は以下の通りである。

〈バブルポイント〉PTFE多孔質体チューブをイソプロピルアルコールに含浸し、管壁の孔内をイソプロピルアルコールで充填した後、チューブの内側より徐々に空気圧を負荷したときに、初めて気泡がチューブ外壁より出てくるときの圧力。

〈イソプロ流量〉PTFE多孔質体チューブの内腔に、イソプロピルアルコールを0.2kg/cm²加圧で流入させたときの、チューブ長さ1cmあたり、毎分、外壁から浸出するイソプロピルアルコールの体積量。

〈引裂強度〉PTFE多孔質体チューブの端部より1mmの位置に26Gの注射針で管壁の内外面を貫く孔をあけ、0.2mmφのステンレス線をその孔に通し、ステンレス線の両端と管状PTFE多孔質体の他端をつかんで、引張試験機にて20cm/分の速度で引っ張ったときの抗張力値。

〈破裂圧〉PTFE多孔質体チューブの内腔に水圧をか

け、この水圧を毎分0.5kg/cm²の速度で昇圧したときに、管が破裂するときの水圧。

【0031】〔実施例1～5〕PTFEファインパウダー（ダイキン工業社製PTFEファインパウダーF104）100重量部に対して、ドライゾール23重量部を潤滑剤として混合し、ダイス径3.5mmφ、コアビン径2.8mmφ、コアビン回転数200rpm、コアビン回転方向を時計回り方向、押出速度14cm³/分で、ペースト押出機によってチューブ状に成形した後、ドライゾールを50℃、48時間で乾燥させた。この押出チューブを電気炉中、炉温350℃、炉内滞在時間120秒の条件で加熱しながら300%延伸し、気孔率67%、平均繊維長10μm、内径1.8mmφ、外径2.4mmφのPTFE多孔質チューブを得た。このチューブをチューブ1とした。押出時のダイス径を4mmφ、コアビン径を3.3mmφ、コアビン回転方向を反時計回り方向にした以外は、チューブ1と同様にし、気孔率67%、平均繊維長10μm、内径2.4mmφ、外径3mmφのPTFE多孔質チューブを得た。このチューブに外径3mmφのステンレス棒を挿入して、内径を膨張させたチューブをチューブ2とした。

【0032】外径2mmφのステンレス棒をチューブ1の内腔に挿入して、チューブ両端を固定した外側に、チューブ2を被覆しチューブ両端を固定したのちに、330℃の恒温槽に10分間入れて2層の管状PTFE多孔質体を得た。このステンレス棒挿入時に各チューブのコアビン回転方向と同じ方向に、チューブ1及びチューブ2とも同じピッチでほぼ均一に一定のねじれを与えた。このねじれのピッチを8cmあたり0～1.25回転と変えることで、2層の螺旋状の繊維配向の方向がなす角度が、それぞれ20度、30度、40度、60度及び90度の、内径2mmφ、外径3mmφの多層構造の中空系状PTFE多孔質体を得た。これらを各々実施例1、2、3、4及び5とした。

【0033】〔比較例1～5〕実施例1～5のチューブ1の押出工程において、ダイス径4mmφ、コアビン径2.8mmφとし、330℃の恒温槽に入れる前に、外径2mmφのステンレス棒を挿入するのみで、外側にチューブを被覆しなかったこと以外は、実施例1～5と同様にして、螺旋状の繊維配向の方向と管軸方向とがなす角度が、それぞれ10度、15度、20度、30度及び45度の、内径2mmφ、外径3mmφの単層の中空系状PTFE多孔質体を得た。これらを各々比較例1、2、3、4及び5とした。

【0034】〔比較例6～10〕実施例1～5のチューブ1及びチューブ2の押出工程において、チューブ1と2のコアビン回転方向を同じ時計回り方向にしたこと以外は、実施例1～5と同様にして、螺旋状の繊維配向の方向と管軸方向とがなす角度が、それぞれ10度、15度、20度、30度及び45度の、内径2mmφ、外径

3mmφの単層の中空糸状PTFE多孔質体を得た。これらを各々比較例6、7、8、9及び10とした。

【0035】【比較例11】実施例1～5のチューブ1及びチューブ2の押出工程において、コアピン回転をせず、330℃の恒温槽に入れる前にチューブにねじれを与えなかったこと以外は、実施例1～5と同様にして、繊維配向の方向と管軸方向とがなす角度がチューブ1及びチューブ2とも0度の、内径2mmφ、外径3mmφの単層の中空糸状PTFE多孔質体を得た。これを比較例11とした。比較例11の管状PTFE多孔質体は、実施例1～5の2層の螺旋状の繊維配向の方向がなす角度、または比較例6～10の螺旋状の繊維配向の方向と管軸方向とがなす角度が、0度である場合と見なすこと

ができる。

【0036】実施例及び比較例の中空糸状PTFE多孔質体の構造及び特性評価結果を表1に一括して示す。また、特性評価結果のうち、引裂強度と破裂圧については、それぞれ図3及び図4にグラフ化して示した。これらの結果から、実施例1～5は、比較例とほぼ同様のバブルポイント及び流量であるのに、力学的強度は大幅に向上している。つまり、本発明品は、多孔質構造に基づく特性を保持したまま、使用上必要な強度が向上していることが分かる。

【0037】

【表1】

		管壁構成 (*1)				バブルポイント (Kg/cm ²)	インフロー流量 (ml/min ・cm)	引裂 強度 (g)	破裂圧 (Kg/cm ²)
		層	壁厚 (μm)	内面の繊維 配向角 (deg)	外面の繊維 配向角 (deg)				
実 施 例	1	2 層	500 (250 × 2)	+ 10	- 10	0.46	16	230	3.8
	2			+ 15	- 15	0.470	14	260	4.8
	3			+ 20	- 20	0.44	16	330	5.3
	4			+ 30	- 30	0.45	15	400	6.2
	5			+ 45	- 45	0.46	15	480	5.9
比 較 例	1	単 層	500	+ 10	+ 10	0.45	15	190	2.8
	2			+ 15	+ 15	0.45	15	190	3.1
	3			+ 20	+ 20	0.46	14	200	3.0
	4			+ 30	+ 30	0.45	15	200	3.3
	5			+ 45	+ 45	0.47	13	220	3.3
	6	2 層	500 (250 × 2)	+ 10	+ 10	0.45	16	200	3.3
	7			+ 15	+ 15	0.48	14	200	3.5
	8			+ 20	+ 20	0.47	14	200	3.1
	9			+ 30	+ 30	0.45	15	210	3.0
	10			+ 45	+ 45	0.45	15	230	3.2
	11			± 0	± 0	0.47	14	200	3.4

(* 1) 管壁構成

「内面の繊維配向角」及び「外面の繊維配向角」は、PTFE多孔質体チューブの内面及び外面の繊維の配向方向とチューブ管軸方向とがなす角度を表わし、チューブ管軸方向に対して時計回りを+、反時計回りを-で示した。

【0038】

【発明の効果】本発明品は、PTFE多孔質体チューブの微細繊維状構造を保持し、その長所を損なうことなく、破れや引き裂きなどに強い構造であるため、分離膜などの濾過材、電気絶縁材料、人工血管、カテーテル、内視鏡チューブなどの用途に好適である。特に、PTFE多孔質体チューブの微細繊維状構造に基づく分離性や治療性が必要な、分離膜や人工血管への適用に適してい

る。さらに、人工血管用途では、縫合針の針孔からの漏血性が小さいという特性を示す。

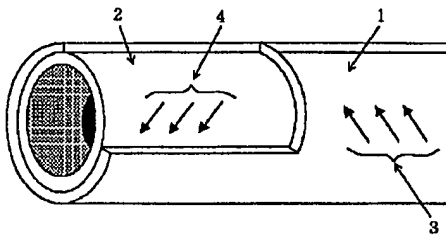
【 0 0 3 9 】また、本発明品を得るための中空糸状 P T F E チューブの製造方法によれば、各層がそれぞれ独立した多孔質構造がとれるため、例えば、分離膜の流量を向上させるために、単独ではすぐに傷ついたり破れたりするような薄く脆弱な層を孔の大きい強い層でサンドイッチして強度保持した構造の分離膜チューブを作製することも可能である。逆に、気孔率の高い孔の大きい層を孔の小さく少ない層でサンドイッチして、薬物や有用物

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の中空糸状 P T F E 多孔質体の一例を示す模式図である。

【図 2】本発明の中空糸状 P T F E 多孔質体の表面を拡

【図 1】



大した模式図である。

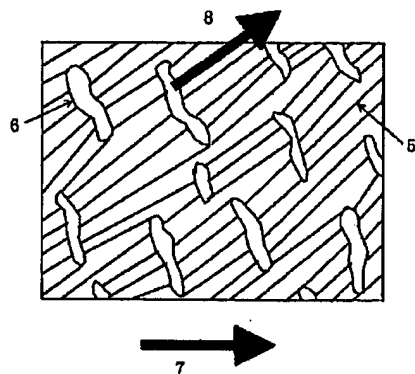
【図 3】各実施例及び比較例における中空糸状 P T F E 多孔質体の引裂強度を示すグラフである。

【図 4】各実施例及び比較例における中空糸状 P T F E 多孔質体の破裂圧を示すグラフである。

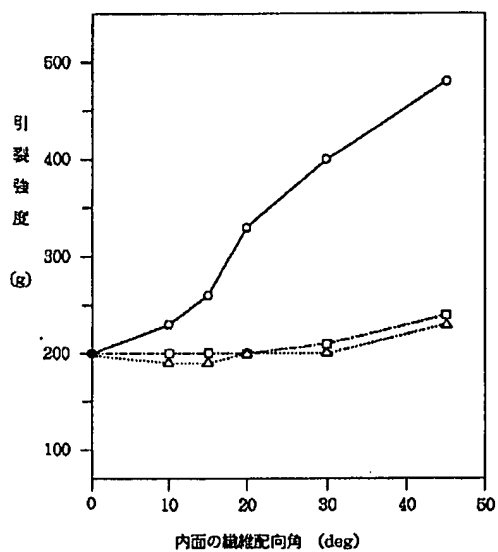
【符号の説明】

- 1 中空糸状 P T F E 多孔質体の外層
- 2 中空糸状 P T F E 多孔質体の内層
- 3 中空糸状 P T F E 多孔質体の外層の繊維配向の方向
- 4 中空糸状 P T F E 多孔質体の内層の繊維配向の方向
- 5 P T F E 繊維
- 6 結節
- 7 チューブの管軸方向
- 8 繊維の配向方向
- 実施例 1 ~ 5
- △ 比較例 1 ~ 5
- 比較例 6 ~ 1 0
- 比較例 1 1

【図 2】



【図3】



【図4】

